Beiträge

zur

Kenntniss der 1.3Diketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

August Fette

aus Burscheid bei Köln.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.

1894.

Beiträge

zur

Kenntniss der 1.3Diketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

August Fette

aus Burscheid bei Köln.

München

Druck von Val. Höfling, Kapellenstrasse 3.

1894.

Beiträge

zur

Kenntniss der 1,3-Diketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

vorgelegt von

August Rath

aus Ilmenau in Thür.

München

Druck von Val. Höfling, Kaulbachstrasse 2

1894.

Meinem lieben Grossvater in Dankbarkeit

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Prof. Dr. L. Claisen begonnen und unter dessen liebenswürdigen Leitung zu Ende geführt. Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer an dieser Stelle meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Der erste Repräsentant der Klasse der 1.3 Diketone wurde von E. Fischer[1]) und Kuzel in Gestalt des o-Nitrocinnamylacetons aus dem o-Nitrocinnamylacetessigäther durch Verseifen mit Schwefelsäure erhalten. In analoger Weise stellten sie später durch Verseifen des Benzoylacetessigäthers[2]) das Benzoylaceton dar und zeigten hiermit, dass die Bildung der 1.3 Diketone aus den ein aromatisches Säureradikal enthaltenden Substitutionsprodukten des Acetessigäthers eine allgemeingültige Reaktion ist. Fast gleichzeitig erhielten auch A. v. Baeyer[3]) und W. H. Perkin jun. aus der Dibenzoylessigsäure durch Abspaltung von CO_2 ein 1.3 Diketon, das Dibenzoylmethan.

Von rein aliphatischen Diketonen ist das erste von A. Combes[4]) dargestellt worden. In der Kälte liess er Aluminiumchlorid auf Acetylchloryd einwirken und erhielt so eine Aluminiumverbindung, welche ihm durch Zersetzung mit H_2O das Acetylaceton lieferte.

---

1) B. XVI. 36.

2) B. XVI. 2239.

3) B. XVI. 2134.

4) A. Combes, Annales de Chimie et de Physique Serie VI. Bd. XII 199–275. — Compt. rend. **103**, 814–817; **104**, 855–858; 920–921; **105**, 868–872; **106**, 142–145; 1536–1538; **108**, 405, 1252; **111**, 272, 421. — Bull. Soc. Chim. **46**, 145, 785; **47**, 146, 371, 658; **48**, 81, 465–483, 611, 615, 673; **49**, 66, 89, 242, 577, 897, 910; **50**, 82, 145, 547. — Journal für prakt. Chemie **37**, 108–110.

Bald darauf gelang es Claisen[1]) durch Einwirkung von alkoholfreiem Natriumaethylat oder Natrium auf Gemische von Ketonen und Säureäthern ein Verfahren ausfindig zu machen, welches für die Darstellung aller 1.3 Diketone Gültigkeit besitzt. Ausserdem ist diese Methode den bisherigen deshalb bedeutend vorzuziehen, weil die Darstellungsweise eine viel bequemere und die Ausbeute eine viel günstigere ist, so dass man Claisens Methode füglich als Darstellungsweise, die anderen als Bildungsweisen der 1.3 Diketone bezeichnen kann.

Ueber die Constitution dieser Körper sind bisher die verschiedensten Ansichten ausgesprochen worden. Einerseits wird behauptet, dass ihnen die reine Ketonformel

$$R - CO - CH_2 - CO - R$$

zukomme, andererseits, dass sie in ihrem Verhalten auch zuweilen der ungesättigten hydroxylirten Formel

$$R - C(OH) = CH - CO - R$$

entsprechen. Der letzteren Formel gemäss reagiren sie z. B. gegenüber dem Phenylhydrazin und dem Hydroxylamin nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l} R-C(OH)=CH-CO-R \\ \quad NH\text{———}NH_2 \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array} = \begin{array}{l} R-C=CH-C-R \\ \quad | \qquad\qquad\quad \| \\ \quad N\text{———}N + 2H_2O \\ \quad | \\ \quad C_6H_5 \end{array}$$

In neuerer Zeit hat W. H. Perkin sen.[2]) manchen werthvollen Beitrag zur Entscheidung dieser Controverse durch Auffindung von neuen physikalischen Untersuchungsmethoden geliefert. Sie beruhen auf dem Studium der Beziehungen, welche zwischen der Constitution chemischer Verbindungen und ihrer magnetischen Rotation bestehen.

---

1) Chemikerzeitung 1888, 1607. Zedel, Inauguraldissertation. München 1889.

2) Journ. Chem. Soc. 1884, 421—529. — Trans. Chem. Soc. 1889, 55, 733.

Perkin fand, dass die magnetische Molekularrotation [1]) in den homologen Reihen mit steigendem Molekulargewicht proportional der Anzahl der C-Atome zunimmt; ferner stellte er fest, dass normale Verbindungen stets eine geringere Rotation besitzen als die mit verzweigten Seitenketten und, dass ungesättigte Verbindungen eine grössere Rotation liefern als die gesättigten. Die letztere Thatsache erscheint nun sehr geeignet zur Entscheidung der Frage, ob Acetylaceton und seine Alkylderivate in der ungesättigten hydroxylirten Form existiren oder ob ihnen die reine Ketonformel beizulegen ist.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Claisen, welchen Perkin um Zusendung alkylirter Diketone ersucht hatte, habe ich es unternommen Alkylderivate des Acetyl- und Benzoylacetons darzustellen. Wie Claisen [2]) schon hervorhebt und auch aus den Darstellungsweisen von Combes ersichtlich ist, war die Herstellung derselben bisher stets mit ziemlichen Schwierigkeiten verknüpft. Nach Analogie der Bereitung der Alkylderivate des Acetessigäthers hatte man auf die Na-Salze der β-Diketone Jodalkyl einwirken lassen. Hierbei erwies

1) Anmerk. Perkin unterscheidet zwischen spezifischer magnetischer Rotation und Molekular-Rotation. Als spezifische Rotation bezeichnet er die Grösse der Drehung, welche die Polarisationsebene eines Lichtstrahles erfährt, wenn derselbe durch eine Flüssigkeitsschicht von bestimmter Dicke geht, die sich unter dem Einflusse eines Magneten befindet. Als Einheit dient diejenige Drehung, welche eine Wasserschicht von gleicher Temperatur und gleicher Dicke unter denselben Umständen hervorruft. Statt des spezifischen Drehungsvermögens benutzt Perkin jedoch das daraus berechnete Molekulardrehungsvermögen. Man hat darunter die Drehung zu verstehen, welche 2 Flüssigkeitsschichten hervorrufen, deren Dicke bei gleichem Querschnitt je einem Molekulargewicht der betreffenden Flüssigkeit entspricht. Wird diese Drehung durch das spezifische Gewicht der betreffenden Flüssigkeit dividirt und mit dem Molekulargewicht multiplicirt, so erhält man das Molekulardrehungsvermögen. Als Einheit dient das Molekulardrehungsvermögen des Wassers.

2) B. XXI. 1151.

sich aber, dass die Umsetzung nur schwierig von Statten ging. Der Grund wird wohl darin zu suchen sein, dass in Folge der stark sauren Natur der 1.3 Diketone das Na-Metall bedeutend fester gebunden ist wie beim Acetessigäther und dementsprechend auch weniger leicht zum Austausch gebracht werden kann. Ich habe nun gefunden, nachdem in dieser Richtung von Herrn Dr. Bodewig einige Vorversuche gemacht waren, dass die Kaliumsalze der 1.3 Diketone das Metall mit Leichtigkeit gegen Alkyl austauschen, wobei die Reaktion anfangs so lebhaft wird, dass sie durch Kühlung gemässigt werden muss.

Das Kaliumsalz des Acetylacetons erhält man schön krystallinisch in quantitativer Ausbeute, wenn man die ätherische Lösung von Acetylaceton in Eiskälte mit der berechneten Menge methylalkoholischen Kalis versetzt. Durch Behandeln mit Alkyljodid erhielt ich aus dem Kaliumacetylaceton Methyl- und Allylacetylaceton, mit Chlor- und Jodessigsäureäthyläther setzte sich das Salz leicht zu Acetyllävulinsäureäthyläther um. Durch ihre Fähigkeit mit ammoniakalischem Kupfersulfat schön krystallinische Kupfersalze zu bilden, habe ich diese Verbindungen noch näher charakterisirt und mich dieser Kupfersalze auch zur völligen Reindarstellung der betreffenden Diketonderivate bedient.

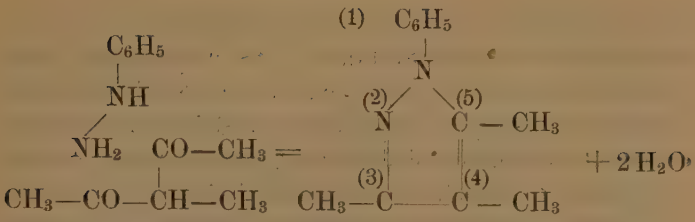
Aus zweierlei Gründen war es im vorliegenden Falle interessant, das Verhalten von Methylacetylaceton gegen Phenylhydrazin zu studiren. Wenn ersterem die Formel der methoxylirten ungesättigten Verbindung

$$CH_3 — C(OCH_3) = CH — CO — CH_3$$

zukam, so war eine Umsetzung zwar nicht ausgeschlossen, es konnte aber, falls eine solche eintrat, nur Phenyldimethylpyrazol entstehen. Lag jedoch ein am Kohlenstoff methylirtes Produkt

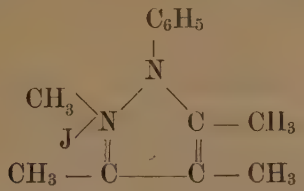
$$CH_3 — CO — CH(CH_3) — CO — CH_3$$

vor, so war anzunehmen, dass dasselbe nach folgender Gleichung



ein Phenyl**tri**methylpyrazol liefern würde. Thatsächlich trat die Bildung dieses Pyrazols ein und es wurde dadurch der Beweis gebracht, dass bei der Monomethylirung des Diketons die Methylgruppe an den Kohlenstoff und nicht an den Sauerstoff tritt.

Durch Stehenlassen mit Jodmethyl erhielt ich aus dem 1 Phenyl 3.4.5 Methylpyrazol als Additionsprodukt das Jodmethylat



als einen festen, weissen, krystallinischen Körper.

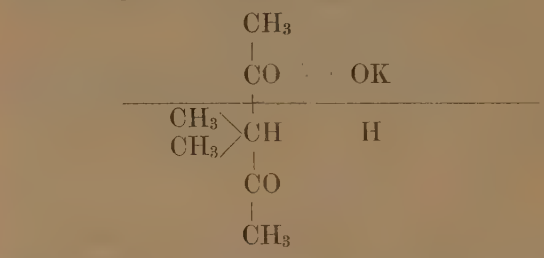
Wie die Bildung des Kupfersalzes, so geht auch diejenige des Kaliumsalzes des Methylacetylacetons nach Analogie der Darstellung des Kaliumacetylacetons leicht von Statten. Das Salz scheint nicht ganz so beständig zu sein, setzt sich aber mit Methyljodid — anfänglich unter heftiger Erwärmung — zu Dimethylacetylaceton um, welches in reinem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von phenolartigem Aussehen ist. Betrachtet man die Formeln, welche für das Dimethylacetylaceton in Frage kommen, 1. die ungesättigte methoxylirte

$$CH_3 - C(OCH_3) = C.(CH_3) - CO - CH_3$$

2. die gesättigte Ketonformel

$$CH_3 - CO - C(CH_3)_2 - CO - CH_3,$$

so erhellt daraus, dass zwei Wege offen stehen, um den Constitutionsnachweis zu führen. Es war möglich, dass Dimethylacetylaceton, falls ihm die ungesättigte Formel zukam, mit Phenylhydrazin unter Austritt von H_2O und Methylalkohol unter Bildung des Phenyltrimethylpyrazols reagirte. Da es mir aber wahrscheinlicher schien, dass die Methylgruppe an Kohlenstoff gebunden sei, so wählte ich eine andere Methode, welche zum Ziele führen musste. Es ist klar, dass nur die gesättigte Verbindung nach folgendem Schema



durch KHO in essigsaures Kali und Isopropylketon gespalten werden kann. Der Spaltungsversuch wurde im geschlossenen Rohr vorgenommen, welches ich 36 Stunden auf 100° erhitzte. Die Prüfung des Inhaltes ergab die erwarteten Spaltungsprodukte, von welchen das Isopropylketon durch den Siedepunkt 93,5° bestimmt wurde. Das essigsaure Kali führte ich durch Versetzen mit $AgNO_3$ in das charakteristische Silbersalz über und machte hiervon eine Silberbestimmung. Das Experiment berechtigt also zu der Schlussfolgerung, dass Dimethylacetylaceton nur in der Ketonform

$$CH_3 — CO — C(CH_3)_2 — CO — CH_3$$

existirt, und es stehen auch Perkin's Beobachtungen hiermit in vollem Einklang. Seine Untersuchungen über die magnetische Rotation des Dimethylacetylacetons fasst er dahin zusammen, dass er sagt: „Es liegt ein Körper von so geringer Rotation vor, dass er unmöglich eine Spur einer ungesättigten hydroxylirten Verbindung enthalten kann."

Der zweite Theil meiner Arbeit befasst sich mit dem Benzoylaceton und einigen Derivaten, welche einen Schluss auf die Zusammensetzung desselben zu ziehen erlauben. Bei der Darstellung des Benzoylacetons habe ich die Vorschrift von Claisen und Beyer[1]) beobachtet, konnte jedoch nicht so ergiebige Ausbeuten erzielen, wenngleich dieselben immerhin gut waren.

Das Benzoylaceton in ätherischer Lösung liefert mit methylalkoholischem Kali sofort ein Kaliumsalz von schön krystallinischem Habitus. Mit Jodmethyl setzt es sich leicht zu Methylbenzoylaceton um, welches nach mehrmaligem Fraktioniren eine farblose, bei 147—148° bei 10 mm Druck siedende Flüssigkeit bildet.

Claisen entdeckte vor einigen Jahren, dass βDiketone mit Hydroxylamin leicht unter Abspaltung von 2 Mol. H_2O und Bildung ringförmiger Körper, der Isoxazole[2]), reagiren, deren einfachster Vertreter durch folgendes Schema dargestellt wird:

Da, wie oben erwähnt, Methylacetylaceton sich mit Phenylhydrazin zu einem Pyrazol umsetzt, so war zu erwarten, dass in Folge analoger Constitution das Methylbenzoylaceton mit Hydroxylamin ein Isoxazol bilden würde. Der Versuch entsprach der Voraussetzung. Die Umsetzung war eine vollständige, und es konnte in der Reaktionsmasse keine Spur von Methylbenzoylaceton nachgewiesen werden. Die Methylgruppe muss also unbedingt an den Kohlenstoff gebunden sein und das Methylbenzoylaceton mithin der Formel

---

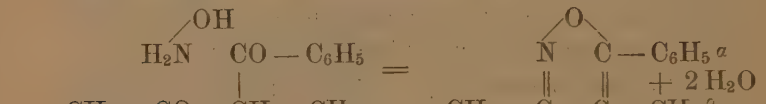
1) B. XX. 665, 1770, 2180.
2) B. XXIV., 3900.

$C_6H_5 — CO — CH(CH_3) — CO — CH_3$ resp.
$C_6H_5 — C(OH) = C(CH_3) — CO — CH_3$ resp.
$C_6H_5 — CO — C(CH_3) = C(OH) — CH_3$

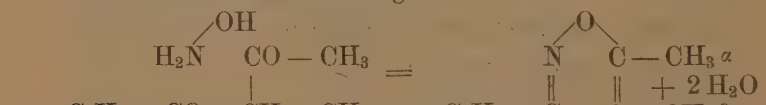
entsprechen, das Isomere

$C_6H_5 — C(OCH_3) = CH — CO — CH_3$ resp.
$C_6H_5 — CO — CH = C(OCH_3) — CH_3$

kann nicht vorhanden gewesen sein. Es lässt sich ohne Weiteres nicht entscheiden, wie die Reaktion verläuft, da die Bildung des Isoxazols auf zweierlei Weise erfolgen kann. Entweder lässt sich der Mechanismus der Umsetzung durch die Gleichung



ausdrücken oder durch folgende



Nach welcher Richtung die Reaktion ihren Verlauf nimmt, habe ich nicht näher untersucht. Der Versuch, aus dem monomethylirten Benzoylaceton das Dimethylderivat zu erhalten, führte zu keinem Resultat; es entstand unter Abspaltung von Essigsäure nur Mono- und Dimethylacetophenon.

Den Schluss meiner Arbeit bildet eine Untersuchung über Eisensalze der 1.3 Diketone, Oxymethylenketone und Ketonoxaläther. Bekanntlich gibt Eisenchlorid mit diesen Verbindungen in alkoholischer Lösung eine intensiv dunkelrothe Färbung. Man hat wohl angenommen, dass dieselbe auf die Bildung von Eisensalzen zurückzuführen sei, jedoch ist bis jetzt kein experimenteller Beweis hierfür erbracht worden. Es war mir daher interessant zu erfahren, ob die Eisensalze wirklich zu erhalten seien und die näheren Umstände zu er-

klären, welche beim Zufügen von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung der erwähnten Körper keine Fällung, sondern nur eine Färbung hervorrufen.

Wendet man statt Eisenchlorid, Eisenacetat, durch Versetzen einer wässrigen Lösung von wasserfreiem subl. $FeCl_3$ mit essigsaurem Kali erhalten, an, so erhält man die Eisensalze als prachtvoll gefärbte krystallinische Körper. Die Versuche ergaben, dass die 1.3 Diketone und Oxymethylenketone sowohl Ferro- wie Ferrisalze liefern. Da erstere wegen ihrer leichten Oxydirbarkeit sehr unbeständig sind, so habe ich nur die Ferrisalze untersucht, welche sich als durchaus beständige Verbindungen repräsentiren. Der Acetonoxaläther lieferte mir unter den Bedingungen, unter welchen das Ferrisalz entstehen sollte, das Ferrosalz. Es ist auch der Oxydation leicht zugänglich, jedoch nicht in dem Masse wie die Ferrosalze der 1.3 Diketone.

Das Ferrisalz des Acetylacetons und des Oxymethylencamphers habe ich näher untersucht, vorzüglich ihr Verhalten gegen HCl, $FeCl_3$ und KCN. Es lag die Absicht vor, durch Einwirkung von HCl und $FeCl_3$ auf die Eisensalze Mono- und Dichloride derselben zu erhalten. Die angewandten Mengenverhältnisse waren so gewählt, dass der Verlauf der Umsetzungen nach folgenden Gleichungen anzunehmen war,

I. bei Anwendung von $FeCl_3$

$$\text{a)}\quad Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + 2\,Fe\begin{cases}R\\R\\R\end{cases} = 3\,Fe\begin{cases}Cl\\R\\R\end{cases}$$

$$\text{b)}\quad 2\,Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\Cl\end{cases} + Fe\begin{cases}R\\R\\R\end{cases} = 3\,Fe\begin{cases}Cl\\Cl\\R\end{cases}$$

II. bei Anwendung von HCl (Normal)

$$\text{a)}\quad Fe\begin{cases}R\\R\\R\end{cases} + HCl = Fe\begin{cases}Cl\\R\\R\end{cases} + R.H$$

b) $Fe\begin{smallmatrix}R\\R\\R\end{smallmatrix} + 2\,HCl = Fe\begin{smallmatrix}Cl\\Cl\\R\end{smallmatrix} + 2\,R.H$

$R = -\left(CH\begin{smallmatrix}CO-CH_3\\CO-CH_3\end{smallmatrix}\right)$ oder $\left[(C_{10}H_{14}O) = CH.O\right]-$

Die Bildung der Mono- resp. Dichloride liess sich dadurch nachweisen, dass Lösungen resultirten, welche mit H_2O klar blieben oder doch nur geringe Ausscheidung hervorriefen. Wären die Eisensalze des Acetylacetons und Oxymethylencamphers unverändert geblieben, so hätten sich dieselben auf Zusatz von H_2O sofort wieder ausscheiden müssen, da sie in Wasser unlöslich sind. Die Chloride konnten leider nicht isolirt werden; beim Eindampfen schien eine Rückwärtsspaltung in die ursprünglichen Bestandtheile zu erfolgen.

Aus dem Vorhergehenden ergibt sich eine einfache Erklärung dafür, warum Eisenchlorid — abweichend von Eisenacetat — nur eine Färbung, aber keine Fällung gibt. Das Chlor, fester gebunden als die Essigsäure, wird nur theilweise gegen Diketonreste ausgetauscht, unter Bildung eines löslichen Mono- oder Dichlorids:

$Fe\begin{smallmatrix}R\\R\\Cl\end{smallmatrix}$ oder $Fe\begin{smallmatrix}R\\Cl\\Cl\end{smallmatrix}$

Bemerkenswerth ist noch das Verhalten der Eisensalze gegen KCN-Lösung beim Kochen. Es tritt alsbald eine Lösung unter vollkommener Entfärbung der Eisensalze ein und beim Abkühlen scheidet sich gelbes Blutlaugensalz in seiner typischen Form aus. Die Annahme, dass die Bildung z. B. beim Eisenoxymethylencampher nach der Gleichung

$$2\,\overset{III}{Fe}(C_{11}H_{15}O_2)_3 + 15\,KCN + H_2O =$$

$$6\,C_{11}H_{15}O_2.K + 2\,\overset{II}{Fe}(CN)_6K_4 + 2\,HCN + CNOK$$

vor sich ging, wurde durch den quantitativen Versuch bestätigt. Die Reaktion war immerhin merkwürdig, da

man hätte annehmen sollen, dass nicht Ferro- sondern Ferricyankalium neben Oxymethylencampherkalium nach der Gleichung

$$\overset{III}{Fe}(C_{11}H_{15}O_2)_3 + 6\,KCN = \overset{III}{Fe}(CN)_6K_3 + 3\,(C_{11}H_{15}O_2)K$$

gebildet worden wäre. Möglicherweise konnte allerdings intermediär Ferricyankalium gebildet und dann durch KCN reducirt werden. Um ein diesbezügliches Verhalten näher zu studiren, liess ich auf Ferricyankalium KCN-Lösung einwirken und zwar in den Verhältnissen, welche der Gleichung

$$2\,\overset{III}{Fe}(CN)_6K_3 + 3\,KCN + H_2O =$$
$$2\,\overset{II}{Fe}(CN)_6K_4 + CNOK + 2\,CNH$$

entsprechen. Es ergab sich, dass die Umsetzung quantitativ den angedeuteten Verlauf nahm. Die Bildung des Ferrocyankaliums fand hierdurch ihre Erklärung.

Zum experimentellen Theil übergehend, gedenke ich den Stoff in folgender Reihenfolge abzuhandeln:

I. Theil.

Derivate des Acetylacetons.

1. Kaliumacethylaceton.
2. Bleisalz des Acetylacetons.
3. Methylacetylaceton.
4. Kaliumsalz des Methylacetylacetons.
5. Kupfersalz des Methylacetylacetons.
6. Pyrazol aus Methylacetylaceton.
7. Jodmethylat des Pyrazols aus Methylacetylaceton.
8. Dimethylacetylaceton.
9. Spaltung des Dimethylacetylacetons durch KHO.
10. Allylacetylaceton.
11. Kupfersalz des Allylacetylacetons.
12. β Acetyllävulinsäureäthyläther [1]).
13. Kupfersalz des Acetyllävulinsäureäthyläthers.

1) Aus Kaliumacetylaceton und Chloressigäther.

II. Theil.

Benzoylaceton und Derivate.

1. Benzoylaceton.
2. Kaliumbenzoylaceton.
3. Methylbenzoylaceton.
4. Isoxazol aus Methylbenzoylaceton.

III. Theil.

Ueber Zusammensetzung und Verhalten der Eisensalze der 1.3 Diketone, der Oxymethylenketone und der Ketonoxaläther.

1. Eisensalz des Acetylacetons.
2. Nähere Untersuchung über die Eigenschaften und das Verhalten des Eisenacetylacetons.
3. Eisensalz des Oxymethylencamphers.
4. Nähere Untersuchung des Salzes.
5. Einwirkung von KCN auf dasselbe.
6. Eisensalz des Benzoylacetons.
7. Das Ferrosalz des Acetonoxaläthers.

Experimenteller Theil.

I. Theil.

Derivate des Acetylacetons.

Darstellung von Kaliumacetylaceton.

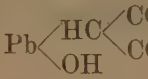
$$KHC\begin{cases}CO - CH_3\\CO - CH_3\end{cases}$$

51,5 g Acetylaceton wurden in absolutem Aether aufgelöst und hierzu unter Eiskühlung die berechnete Menge methylalkoholisches Kali — 115 ccm — gegeben, dessen KHO-Gehalt durch Titration zu 24,08 % ermittelt worden war. Das Salz scheidet sich sofort reichlich als rein weisses Pulver ab. Um eine vollständige Fällung zu erzielen, fügte ich die zehnfache Menge des zur Lösung des Acetylacetons verwandten absoluten Aethers hinzu und liess einige Zeit absitzen. Der abgesaugte Niederschlag wurde verschiedene Male mit absolutem Aether ausgewaschen und über H_2SO_4 im Vacuum getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Das Salz ist leicht löslich in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol. Es wurde zur weiteren Reinigung drei Mal aus wenig Methylalkohol in der Wärme umkrystallisirt, woraus es sich in langen, fast farblosen Nadeln, die sich strahlig gruppiren, ausschied. Die Kaliumbestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,3812 g Substanz gaben 0,2414 g K_2SO_4.

Berechnet für $(C_5H_7O_2)K$:			Gefunden:
C_5 =	60 =	43,48 %	—
H_7 =	7 =	5,07	—
O_2 =	32 =	23,19	—
K =	39 =	28,26	28,42 %
M.G. =	138 =	100,00 %.	

Bleisalz des Acetylacetons.



Wenn man Kaliumacetylaceton in Wasser auflöst und hierzu die wässrige Lösung von Bleinitrat gibt, so scheidet sich ein Bleisalz sofort als ein weisser, schwerer, pulvriger Niederschlag ab. Derselbe wurde abgesaugt, mit viel Wasser gut ausgewaschen und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Alle Versuche, das Salz aus irgend einer Lösung zur Krystallisation zu bringen, scheiterten an der Unlöslichkeit desselben. Die Analyse ergab, dass ein basisches Salz vorlag.

I. Es gaben 0,1477 g Substanz 0,1004 g CO_2 und 0,0339 g H_2O.

II. Es gaben 0,2984 g Substanz 0,2192 g PbS.

III. „ „ 0,1400 „ 0,1305 $PbSO_4$.

Berechnet für $(C_5H_8O_3)Pb$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_5 =	60 =	18,63 %	18,54	—	—
H_8 =	8 =	2,49	2,55	—	—
O_3 =	48 =	14,91	—	—	—
Pb =	206 =	63,97	—	63,65 %	63,60 %.
M.G. =	322 =	100,00 %.			

Die Bleibestimmungen wurden auf zweierlei Weise ausgeführt. In beiden Fällen löste ich die Substanz in verdünnter HNO_3. Als Sulfat schied ich das Blei aus der Lösung durch Zusatz von H_2SO_4 und Alkohol ab, wusch den Niederschlag mit verdünntem Alkohol auf dem Filter nach, bis im Filtrat keine H_2SO_4 mehr nach-

gewiesen werden konnte und trocknete ihn. Der getrocknete Niederschlag wurde sorgfältig vom Filter entfernt und in einem Tiegel mit dem Bunsenbrenner geglüht. Das Filter äscherte ich gesondert auf dem Tiegeldeckel ein, befeuchtete den Glührückstand mit HNO_3 und einigen Tropfen H_2SO_4, rauchte ab und führte so das durch die Filterasche reducirte Bleisulfat wieder in solches über. Als Sulfid wurde das Blei aus der Lösung durch Einleiten eines H_2S-Stromes abgeschieden, der Niederschlag auf dem Filter mit H_2S-Wasser ausgewaschen, getrocknet und auf Zusatz von etwas Schwefel im Rose'schen Tiegel geglüht.

Methylacetylaceton.

$$CH_3.CH\begin{matrix}CO-CH_3\\CO-CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung von Methylacetylaceton verfährt man zweckmässig nach folgender Vorschrift. 150 g Kaliumacetylaceton werden in einem Kolben mit 100 g acetonfreiem Methylalkohol übergossen und hierauf etwas mehr wie die berechnete Menge Methyljodid hinzugefügt. Den Kolben bringt man mit einem Rückflusskühler und einem Quecksilberverschluss in Verbindung und erwärmt schwach auf dem Wasserbad. Alsbald stellt sich eine stürmische Reaktion ein, welche durch eine bereitgehaltene Kältemischung gemässigt werden muss. Wenn die Heftigkeit der Reaktion nachgelassen hat, so erwärmt man weiter auf dem Wasserbad und zwar bis zur vollständigen Umsetzung etwa 8—10 Stunden. Wenn eine verdunstete Probe der Reaktionsmasse mit Wasser aufgenommen keine alkalische Reaktion mehr zeigt, so ist die Umsetzung vollendet, andernfalls gibt man noch $CH_3.J$ zu und erwärmt weiter bis die Flüssigkeit neutral ist. Den überschüssigen Methylalkohol destillirt man mit dem Linnemann'schen Aufsatz von dem Reaktionsprodukt ab und gibt dann so viel Wasser dazu, dass sich das

bei der Umsetzung gebildete KJ zu lösen vermag. Man nimmt nun mit Aether auf, trocknet denselben und, nachdem der Ueberschuss desselben abgedunstet worden ist, unterwirft man das Produkt der fraktionirten Destillation. Die Hauptmasse geht hierbei zwischen 168 bis 171° über. Durch mehrmaliges Fraktioniren erhält man das reine Methylacetylaceton als eine farblose, schwach angenehm süsslich riechende Flüssigkeit, welche bei 169° siedet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:
Es ergaben 0,1685 g Substanz 0,3895 g CO_2 u. 0,1332 g H_2O.

Berechnet für $C_6H_{10}O_2$:			Gefunden:
C_6 =	72 =	63,16 %	63,04 %
H_{10} =	10 =	8,77	8,78
O_2 =	32 =	28,07	
M.G. =	114 =	100,00 %.	

Folgende Ausbeuten wurden erzielt:

I. Aus 150 g K-Acetylaceton 64 g reines Methylacetylaceton.

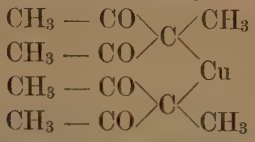
II. Aus 130 g K-Acetylaceton 56 g reines Methylacetylaceton.

Das Kaliumsalz des Methylacetylacetons.

$$CH_3.CK\begin{matrix}CO-CH_3\\CO-CH_3\end{matrix}$$

Man erhält das Kaliumsalz des Methylacetylacetons analog demjenigen des Acetylacetons, indem man Methylacetylaceton in absolutem Aether löst und dazu unter Eiskühlung die berechnete Menge methylalkoholisches Kali gibt. Die vollständige Fällung bewirkt man durch Zusatz von absolutem Aether. Zur Reinigung wäscht man mit absolutem Aether aus, löst das Salz in wenig Methylalkohol auf und fällt es daraus wieder durch Zusatz von absolutem Aether als rein weisse, pulverige Masse. Aus Methylalkohol krystallisirt das Salz in langen, fast farblosen Nadeln.

Das Kupfersalz des Methylacetylacetons.



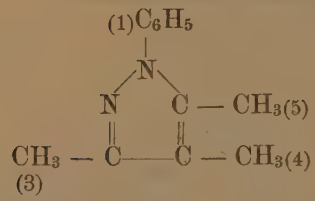
Schüttelt man die alkoholische Lösung von Methylacetylaceton mit ammoniakalischem Kupfersulfat, so erhält man das Kupfersalz desselben in feinen silbergrauen Nädelchen. Den Niederschlag saugt man ab und wäscht mit Wasser so lange aus, bis im Waschwasser mit Ammoniak kein Kupfer mehr nachgewiesen werden kann. Zur weiteren Reinigung krystallisirt man einige Male aus Methylalkohol um und trocknet das Salz im Vacuum über H_2SO_4. Es ist leicht löslich in heissem Methyl-Aethylalkohol und Benzol, schwerer löslich in Aether, unlöslich in Wasser.

Die Kupferbestimmung wurde nach der Walker-schen Methode auf folgende Weise vorgenommen. In einem Rose'schen Tiegel setzte man das Kupfersalz ca. $^3/_4$ Stunden der Einwirkung eines H_2S-Stromes aus und hierauf unter schwachem Erwärmen eine weitere $^1/_2$ Stunde. Alsdann lässt man unter fortwährendem Durchleiten des H_2S-Stromes erkalten. Zur erkalteten Masse gibt man etwas Schwefel, erwärmt zuerst schwach im H-Strom, glüht nachher und lässt darin erkalten. Man wägt jetzt, glüht wieder im H-Strom, lässt wieder erkalten und überzeugt sich durch eine zweite Wägung, ob das Gewicht constant geblieben ist. Die Analyse ergab folgenden Werth:

0,2850 g Substanz gaben 0,0786 g Cu_2S.

Berechnet für $(C_{12}H_{18}O_4)Cu$:			Gefunden:
C_{12}	= 144 =	49,82 %	—
H_{18}	= 18 =	6,23	—
O_4	= 64 =	22,14	—
Cu	= 63 =	21,81	22,00 %
M.G.	= 289 =	100,00 %.	

Das Pyrazol aus Methylacetylaceton.



1 Phenyl, 3.4.5 Methyl-Pyrazol.

Dieses Pyrazol erhält man leicht, wenn man auf Methylacetylaceton in alkoholischer Lösung Phenylhydrazin einwirken lässt. Folgende Mengenverhältnisse kommen bei der Reaktion in Betracht. 55 g (= 1 Mol.) Methylacetylaceton löst man in der gleichen Menge Alkohol auf und gibt zunächst unter Abkühlung die berechnete Menge 52,1 g (= 1 Mol.) Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung zu. Man bereitet sich dieselbe in der Weise, dass man Phenylhydrazin mit der gleichen Menge H_2O verdünnt und so viel Essigsäure zusetzt, bis eine Probe auf weiteren Zusatz von H_2O klar bleibt. Durch $2^1/_2$stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad führt man die Reaktion zu Ende. Das sich bildende Pyrazol sinkt als schwere, ölige, röthliche Masse zu Boden. Das Rektionsprodukt trägt man in viel Wasser ein und äthert aus. Den Aether wäscht man zur Entfernung anhaftenden Phenylhydrazins mit fünfprocentiger Salzsäure, darauf mit H_2O und trocknet ihn mit Chlorcalcium. Den Ueberschuss an Aether dunstet man ab und fraktionirt im Vacuum. Bei der zweiten Destillation resultirt ein constant siedendes, schwach gelblich gefärbtes, öliges Produkt von schwachem Geruch. Es wurden folgende Siedepunkte festgestellt:

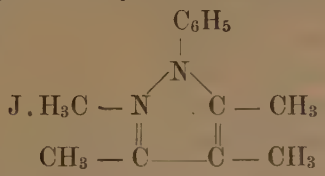
I. 166° bei 17 mm Druck
II. 172° „ 20 „ „
III. 173,5° „ 21 „ „

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat: Es lieferten 0,0844 g Substanz bei 11° und 735 mm Druck 11 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2$:			Gefunden:
C_{12}	= 144 =	77,42 %	—
H_{14}	= 14 =	7,53	—
N_2	= 28 =	15,05	15,01 %
M.G.	= 186 =	100,00 %.	

An Ausbeute wurden aus 55 g Methylacetylaceton 60 g reines Pyrazol erzielt. Das spezifische Gewicht beträgt 1,050 bei 15°. Durch Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung des Pyrazols wird es in Pyrazolin übergeführt, welches sich zu erkennen gibt, wenn man Kaliumbichromat oder Kaliumnitrit zu der mit HCl versetzten Lösung gibt. Es tritt eine schöne Fuchsinfärbung ein.

Das Jodmethylat des Pyrazols aus Methyl-Acetylaceton.



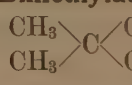
Lässt man äquimolekulare Mengen von dem 1 Phenyl-3.4.5 Methyl-Pyrazol und von Jodmethyl in einem verstopften Kolben ca. 14 Tage lang in Eiskälte stehen, so wird die Masse während dieser Zeit allmählich dickflüssig und schliesslich krystallinisch. Unter dem Mikroskop kann man deutlich kleine oktaedrische Krystalle erkennen. Den Kolbeninhalt bringt man auf Tonteller und sucht das anhaftende Oel nach Möglichkeit zu entfernen, da das unreine Produkt sich beim längeren Stehenlassen an der Luft durch Dissociation allmählich verflüchtigt. Die Reinigung bewerkstelligt man am besten durch Auflösen des unreinen Produktes in wenig Alkohol und Ausfällen aus dieser Lösung durch Zusatz von viel absolutem Aether in einer Kältemischung bei —15°, unter gleichzeitigem Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Jod-

methylat als schneeweisse, krystallinische Masse ab. Nach vollendeter Fällung giesst man den Aether bis auf einen kleinen Rest ab und diesen auf bereit gehaltene Tonteller, damit der Körper sofort trocken wird. Wenn nämlich noch alkoholische Mutterlauge anhaftet, so wird die Masse bald schmierig ölig. Um analysenreine Substanz zu erhalten, wiederholt man obige Fällung noch einmal und trocknet zuletzt im Vacuum über H_2SO_4 2 Stunden lang. Das trockene Produkt ist ziemlich beständig an der Luft. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 151—153°. Die Elementaranalyse lieferte folgende Zahlen:

0,1424 g Substanz gaben 0,2485 g CO_2 und 0,0717 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{17}N_2J$:			Gefunden:
C_{13}	= 156 =	47,56 %	47,59 %
H_{17}	= 17 =	5,19	5,59
N_2	= 28 =	8,54	—
J	= 127 =	38,71	—
M.G.	= 328 =	100,00 %.	

Dimethylacetylaceton.



Zu 100 g Kaliummethylacetylaceton gibt man in einem Kolben so viel acetonfreien Methylalkohol, dass ein dicker Brei entsteht und fügt dann ca. $1^1/_3$ der theoretisch erforderlichen Menge Methyljodid (etwa 125 g) hinzu. Den Kolben bringt man auf das Wasserbad und verbindet ihn mit einem Rückflusskühler mit Quecksilberverschluss. Beim Erwärmen tritt plötzlich eine sehr heftige Reaktion ein, welche sofort durch bereit gestellte Eiskühlung gemässigt werden muss. Nach einigen Minuten lässt die Heftigkeit nach, man nimmt die Eiskühlung weg und lässt zunächst die Reaktion ohne Erwärmen weiter gehen. Hernach erwärmt man auf dem Wasserbad einige Stunden und zwar so lange, bis eine ver-

dunstete Probe der Reaktionsmasse keine alkalische Reaktion mehr zeigt; eventuell wird noch CH_3J zugesetzt. Ist die Umsetzung vollendet, so destillirt man den Methylalkohol und überschüssiges CH_3J mit dem Linnemann'schen Aufsatz ab und setzt so viel Wasser zu, dass das Jodkalium, welches sich ausgeschieden hat, sich zu lösen vermag. Die Reaktionsflüssigkeit bringt man in einen Scheidetrichter, fügt Aether zu und zugleich, um etwa vorhandenes Monomethylacetylaceton wegzunehmen, ziemlich verdünntes Alkali. Das Ganze wird tüchtig durchgeschüttelt, dann vom Aether abgelassen und nochmals ausgeäthert. Die beiden Portionen Aether werden vereinigt und noch verschiedene Male mit verdünntem Alkali durchgeschüttelt, bis eine Probe mit Alkohol und Eisenchlorid keine Rothfärbung mehr zeigt. Den Aether trocknet man mit Chorcalcium und dunstet den Ueberschuss am Deflegmator ab. Im Vacuum der Destillation unterworfen, wurden 33 g reines, zwischen 74 und 75° bei 15 mm Druck siedendes Dimethylacetylaceton erhalten von pfeffermünzartigem Geruch. Bei gewöhnlichem Druck liegt der Siedepunkt zwischen 172—173°. In Eiswasser gebracht, erstarrt das Ganze sofort zu einer phenolartigen Masse. Der Schmelzpunkt wurde auf folgende Weise bestimmt. In einen Reagircylinder gab man eine genügende Menge (ca. 15 g) Substanz, welche vorher, um sie von etwa anhaftendem Oel zu befreien, einige Zeit stark abgesaugt worden war, und stellte ein Normal-Thermometer hinein. Der Reagircylinder wurde von Zeit zu Zeit in ein Gefäss getaucht, worin sich Wasser von 25° befand. Während die Substanz nun allmählich zu schmelzen anfing, rührte man mit dem Thermometer stetig um und beobachtete die Temperatur. Dieselbe blieb, bis der letzte Rest geschmolzen war, 21,5° und stieg dann erst. Umgekehrt wurde die geschmolzene Substanz in eine Kältemischung von —12° gebracht. Die Flüssigkeit erstarrte allmählich wieder zu

einer krystallinischen Masse, wobei das Thermometer stets 21,5° anzeigte. Erst nachdem alles erstarrt war, nahm das Thermometer allmählich die Temperatur der Kältemischung an.

A. und C. Combes[1]) beschreiben das Dimethylacetylaceton als eine farblose, zwischen 175—177° siedende Flüssigkeit. Sie haben also offenbar kein reines Produkt gehabt, weil der reine Körper fest ist und erst bei 21,5° schmilzt. Ihre Darstellungsweise ist abweichend von der meinigen. Statt auf das Kaliummethylacetylaceton, liessen sie auf das Na-Salz CH_3J im geschlossenen Rohr bei 120—130° einwirken. Das Rohprodukt reinigten sie zunächst durch fraktionirte Destillation und eliminirten darauf das als Beimengung vorhandene Monomethylacetylaceton durch Ausfällen desselben mit Kupferacetat. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Zahlen:

I. 0,3056 g Substanz gaben 0,7356 g CO_2 u. 0,2532 g H_2O,
II. 0,1671 g „ „ 0,4020 g „ „ 0,1422 g „

Berechnet für $C_7H_{12}O_2$:			Gefunden:	
C_7 =	84 =	65,63 %	65,64 %	65,61 %
H_{12} =	12 =	9,37	9,21	9,45
O_2 =	32 =	25,00	—	—
M.G. =	128 =	100,00 %.		

Spaltungsversuch von Dimethylacetylaceton mit KHO.

Um über die Constitution des Dimethylacetylacetons Gewissheit zu bekommen, habe ich versucht, mit KHO eine Spaltung desselben herbeizuführen, wobei es sich zeigen musste, ob ihm die reine Ketonformel

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup C \diagup\!\!\diagdown \begin{matrix} CO - CH_3 \\ CO - CH_3 \end{matrix}$$

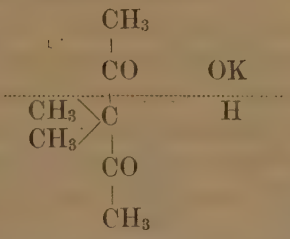
oder die einer ungesättigten methoxylirten Verbindung

$$CH_3 - C(OCH_3) = C(CH_3) - CO - CH_3$$

zukommt. Die Gründe, die für das mögliche Vorliegen

1) Bull. Soc. Chim. 3e sér. t. VII 1892, pag. 783—784.

einer Verbindung der ersten Art sprachen, sind schon in der Einleitung auseinander gesetzt worden. Ich hoffte daher eine Spaltung in Methylisopropylketon und essigsaures Kali nach folgendem Schema bewerkstelligen zu können.



Thatsächlich gelang es mir, dieselbe in folgender Weise auszuführen. Es wurden 5 g (= 1 Mol.) Dimethylacetylaceton mit 2,19 g (= 1 Mol.) KHO, welche in zwei Theilen H_2O gelöst worden waren, in eine Einschmelzröhre gebracht und so viel Methylalkohol zugesetzt, dass eine klare Lösung erfolgte. Die zugeschmolzene Röhre erhitzte ich 36 Stunden auf 100°. Beim Ausgiessen des Inhaltes zeigte dieser noch ganz schwach alkalische Reaktion. Es war also die Umsetzung noch keine vollständige gewesen. Die Reaktionsmasse wurde mit der vierfachen Menge Wasser und einem Theil Aether zusammen in einen Scheidetrichter gebracht und sorgfältig durchgeschüttelt. Nach gutem Absitzenlassen schüttelte ich die wässrige Lösung nochmals mit der Hälfte des vorher angewandten Aethervolumens aus, vereinigte die beiden Portionen und trocknete sie unter häufigem Umschütteln ½ Stunde lang mit Chlorcalcium. Mit dem Linnemann'schen Aufsatz wurde der überschüssige Aether ganz langsam abgedunstet und der Rückstand fraktionirt. Nachdem die letzten Spuren Aether destillirt waren, stieg das Thermometer schnell auf 85°. Von 85—92° gingen einige Tropfen über und von 92—94° der Rest, ca. 1½ ccm, als farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit. Geruch und Siedepunkt stimmen mit dem von Frank-

land und Duppa[1]) beschriebenen Methylisopropylketon, nach deren Angaben bei 93,5° i. D. siedend, überein. Es verbindet sich auch nur sehr schwer mit Natriumbisulfit. Die wässrige Lösung wurde in einer Porzellanschale zur Trockene verdampft und der Rückstand mit etwas H_2O aufgenommen. Die Lösung reagirte schwach alkalisch. Sie wurde mit H_2SO_4 angesäuert und darauf Silbernitrat zugegeben, worauf sich sofort das Silbersalz der Essigsäure abschied. Das essigsaure Silber wurde aus heissem H_2O umkrystallisirt und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknet. Die Silberbestimmung ergab Folgendes:

0,5822 g $CH_3.COOAg$ lieferten 0,3763 g Ag.

Berechnet für $(C_2O_2H_3)$ Ag:	Gefunden:
Ag = 64,66 %	64,63 %

Durch diese Spaltung dürfte wohl mit Sicherheit festgestellt sein, dass dem Dimethylacetylaceton die reine Ketonformel beizulegen ist. Es seien hier die Ergebnisse der Bestimmung der magnetischen Rotation von W. H. Perkin sen. angeführt, welcher durch dieselbe zum selben Resultat gelangt.

Probe I.

A) Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

$d\frac{15^0}{15^0}$	0,9563	$d\frac{40^0}{40^0}$	0,9409
$d\frac{20^0}{20^0}$	0,9529	$d\frac{45^0}{45^0}$	0,9381
$d\frac{25^0}{25^0}$	0,9497	$d\frac{50^0}{50^0}$	0,9355
$d\frac{30^0}{30^0}$	0,9467	$d\frac{55^0}{55^0}$	0,9339
$d\frac{35^0}{35^0}$	0,9437	$d\frac{60^0}{60^0}$	0,9306

1) Annalen 138, 322.

$d\frac{65^0}{65^0}$	0,9284	$d\frac{85^0}{85^0}$	0,9204
$d\frac{70^0}{70^0}$	0,9263	$d\frac{90^0}{90^0}$	0,9187
$d\frac{75^0}{75^0}$	0,9241	$d\frac{95^0}{95^0}$	0,9162
$d\frac{80^0}{80^0}$	0,9222	$d\frac{100^0}{100^0}$	0,9158

B) Bestimmung der magnetischen Rotation:

t	Sp. Rot.	Mol. Rot.
19,35°	0,9416	7,023
19,35°	0,9453	7,050
19,35°	0,9446	7,045
19,35°	0,9420	7,025
19,35°	0,9476	7,067
19,35°	0,9442	7,042

t	Sp. Rot.	Mol. Rot.
92,35°	0,9024	6,991
92,35°	0,9063	7,021
92,35°	0,9001	6,973
92,35°	0,9032	6,997
92,35°	0,9030	6,995

Probe II. (Ganz reines Produkt.)

A) Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

$d\frac{20^0}{20^0}$ 0,95845 $d\frac{25^0}{25^0}$ 0,95500 $d\frac{30^0}{30^0}$ 0,95199.

B) Die magnetische Rotation ergab:

t	Sp. Rot.	Mol. Rot.
23°	0,9450	7,027
21,25°	0,9549	7,091
20°	0,9471	7,027
20°	0,9534	7,074
20°	0,9486	7,039
20,85°	0,9498	7,051

Anmerkung. Probe I wurde im Laboratorium des Herrn Prof. Claisen von dessen Assistenten Herrn Dr. Bodewig dargestellt, jedoch war das Produkt nicht ganz so rein wie Probe II.

Perkin bemerkt dazu:

Die magnetische Rotation des Dimethylacetylacetons ist von bemerkenswerthem Interesse. Früher ist gezeigt worden, dass Acetylaceton eine hohe magnetische Rotation liefert, welche darauf schliessen lässt, dass dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur eine ungesättigte hydroxylirte Verbindung

$$CH_3 - C(OH) = CH - CO - CH_3$$

ist, die möglicher Weise auch Beimengungen einer dihydroxylirten Verbindung

$$CH_3 - C(OH) = C = C(OH) - CH_3$$

enthält. Ersetzt man darin ein H-Atom durch die Methylgruppe, so besitzt der Körper nicht den ausgeprägten Charakter einer hydroxylirten Verbindung, sondern den eines Gemenges von

$$CH_3 - C(OH) = C(CH_3) - CO - CH_3 \text{ und}$$

$$CH_3 - CO - CH(CH_3) - CO - CH_3,$$

wie auch die magnetische Rotation anzeigt. Wird noch eine weitere Methylgruppe eingeführt, so dass also Dimethylacetylaceton entsteht, so verschwindet der Charakter einer hydroxylirten Verbindung vollständig und es liegt ein Körper von so geringer Rotation vor, dass er unmöglich eine Spur einer ungesättigten Hydroxylverbindung enthalten kann und ihm ausschliesslich die Ketonformel

$$CH_3 - CO - C(CH_3)_2 - CO - CH_3$$

zukommt. Erhitzt man Acetylaceton auf 90—100°, so ergibt die magnetische Rotation, dass es als ein wechselndes Gemenge zu betrachten ist, indem einem Theil die Keton-, dem anderen die Hydroxylformel zukommt.

Methylacetylaceton liefert unter denselben Umständen eine Rotation, welche anzeigt, dass dasselbe der Hauptsache nach aus der Ketonverbindung besteht.

Dimethylacetylaceton dagegen bleibt unverändert, die Rotation wird nur in geringem Masse durch die Wärme beeinflusst. Die geringe magnetische Rotation

ist jedenfalls beim Dimethylacetylaceton auffällig, da die beiden in Acetylaceton — wenn man ihm die Ketonformel gibt — eingeführten Methylgruppen augenscheinlich die Rotationen in derselben Weise beeinflussen wie in Malonsäureäther in analoger Weise eingeführte Gruppen. Die Rotation der dimethylirten Malonsäure ist nämlich bedeutend geringer als man sie erwarten sollte, wenn man sie mit dem Malonsäureäthyläther vergleicht und von dessen Constitution auf die Rotation der dimethylirten Säure schliessen will.

Allylacetylaceton.

$$CH_2 = CH - CH_2 - CH\begin{matrix}CO - CH_3\\CO - CH_3\end{matrix}$$

Zur Darstellung wurden 71,47 g Kaliumacetylaceton in einem Kolben mit so viel absolutem Aethylalkohol übergossen, dass ein dicker Brei entstand und hierzu die berechnete Menge Allyljodid (= 87 g) gegeben. Den Kolben bringt man auf dem Wasserbad mit einem Rückflusskühler mit Quecksilber-Verschluss in Verbindung und erwärmt. Die Reaktion stellt sich nach einiger Zeit ein, erreicht aber bei Weitem nicht die Heftigkeit, mit welcher Methyljodid auf Kaliumacetylaceton einwirkt, so dass eine Kühlung überflüssig wird. Die Umsetzung vollendet man durch sechs- bis achtstündiges Erwärmen, bis eine verdunstete Probe keine alkalische Reaktion mehr zeigt. Den Alkohol destillirt man ab, fügt darauf so viel Wasser zu, dass sich das gebildete KJ löst, und nimmt dann mit Aether auf. Man trocknet denselben mit Chlorcalcium, dunstet den Ueberschuss ab und fraktionirt im Vacuum. Die Hauptfraktion liegt bei 15 mm Druck zwischen 90—95°. Das reine Produkt erhielt ich aus dem Rohprodukt durch Darstellung des Kupfersalzes und Zersetzen desselben mit verdünnter H_2SO_4. Man erhält das Salz leicht als krystallinischen Niederschlag von feinen, silberfarbenen Nädelchen, wenn

man zur alkoholischen Lösung des Allylacetylacetons ammoniakalisches Kupfersulfat gibt. Das Salz wird abgesaugt und mit Wasser so lange ausgewaschen, bis durch NH_3 im Waschwasser kein Kupfer mehr nachgewiesen werden kann. Man bringt es in einen Scheidetrichter, fügt Aether und unter Umschütteln so lange verdünnte H_2SO_4 zu, bis der Aether farblos geworden ist. Man lässt nun das Gemenge von Kupfersulfat und H_2SO_4 ab, entfernt durch mehrmaliges Waschen mit verdünnter Sodalösung die dem Aether anhaftende Säure und wäscht zuletzt noch einmal mit H_2O. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet, der Aether abdestillirt und der Rückstand im Vacuum fraktionirt. Bei 16 mm Druck siedet das Allylacetylaceton zwischen 92—93°. Es wurden folgende Ausbeuten erzielt:

I. Aus 71 g Kaliumacetylaceton 20,5 g reines Produkt.
II. „ 82 „ „ 25,4 „ „ „

Mit Eisenchlorid gibt die alkoholische Lösung des Allylacetylacetons eine violettrothe Färbung. Es besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch. Das spezifische Gewicht beträgt bei 15° 0,975.

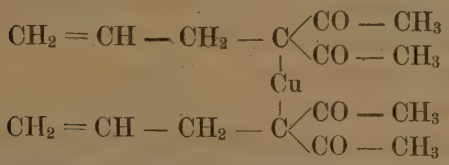
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1669 g Substanz lieferten 0,4186 g CO_2,
0,1885 g Substanz lieferten 0,4742 g CO_2 und 0,1443 g H_2O.

Berechnet für $C_8H_{12}O_2$:			Gefunden:	
C_8 =	96 =	68,58 %	68,40 %	68,60 %
H_{12} =	12 =	8,57	—	8,51
O_2 =	32 =	22,85	—	—
M.G. =	140 =	100,00 %.		

Die magnetische Rotation des Allylacetylacetons beträgt 10,600, die für die Ketonformel berechnete 9,434. Man kann hieraus den Schluss ziehen, dass der grössere Theil der Verbindung der Hydroxylformel, der kleinere der Ketonformel entspricht.

Das Kupfersalz des Allylacetylacetons.

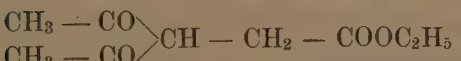


Das oben beschriebene Kupfersalz des Allylacetylacetons habe ich, bevor ich dasselbe analisirte, noch einer weiteren Reinigung unterzogen. Es wurde in heissem Methylalkohol aufgelöst, mit Wasser ausgefällt, abgesaugt und ausgewaschen und hieranf aus Methylalkohol umkrystallisirt. Das im Vacuum über H_2SO_4 getrocknete Salz schmilzt bei 201—202°. Die Kupferbestimmung wurde, wie schon früher beschrieben, durch Zersetzen des Salzes im H_2S-Strom und nachheriges Glühen im H-Strom vorgenommen.

0,1384 g Substanz ergaben 0,0320 g Cu_2S.

Berechnet für $(C_{16}H_{22}O_4)Cu$:			Gefunden:
C_{16}	= 192 =	56,30 %	—
H_{22}	= 22 =	6,46	—
O_4	= 64 =	18,77	—
Cu	= 63 =	18,47	18,45 %.
M.G.	= 341 =	100,00 %.	

Acetyllävulinsäureäthyläther.



50 g Kaliumacetylaceton — lufttrocken und gepulvert — werden in einem Kolben mit so viel absolutem Aethylalkohol übergossen, dass ein dicker Brei entsteht. Hierzu fügt man etwas mehr wie die berechnete Menge (statt 44,2 g etwa 50 g) Chloressigsäureäthyläther zu und erwärmt auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Bald stellt sich eine lebhafte Reaktion ein, welche zunächst ohne weitere Erwärmung ihren Fortgang nimmt. Die

Umsetzung wird durch sechs- bis achtstündiges Kochen auf dem Wasserbad beendet. Die Abscheidung des Chlorkaliums bewirkt man durch Zufügen des vier- bis fünffachen Volumens absoluten Aethers zu der Reaktionsmasse. Das Chlorkalium wird abgesaugt, von der ätherischen Lösung der überschüssige Aether abdestillirt und im Vacuum fraktionirt. Die Hauptfraktion liegt bei 15 mm Druck zwischen 142—145°. Mit Eisenchlorid gibt der Aether in alkoholischer Lösung eine dunkelrothe Färbung mit einem Stich in's Violette. Mit Kupferacetat nach einiger Zeit, mit ammoniakalischem Kupfersulfat direkt einen Niederschlag eines in feinen Nädelchen krystallisirenden Salzes von silbergrauer Farbe. Der ganz reine Aether wurde aus dem Rohprodukt gewonnen, indem ich dasselbe in das Kupfersalz verwandelte und dieses durch verdünnte Schwefelsäure zersetzte. Der so erhaltene Acetyllävulinsäureäthyläther siedet im Vacuum bei 15 mm Druck ganz konstant bei 144°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2618 g Substanz lieferten 0,5574 g CO_2 u. 0,1735 g H_2O.

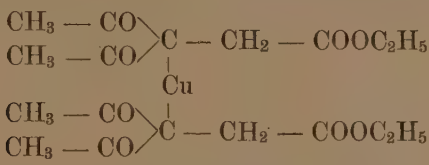
Berechnet für $C_9H_{14}O_4$:			Gefunden:
C_9 =	108 =	58,06 %	58,06 %
H_{14} =	14 =	7,53	7,36
O_4 =	64 =	34,41	—
M.G. =	186 =	100,00 %.	

Später habe ich die Verbindung aus Kaliumacetylaceton und Jodessigäther dargestellt, wobei die Umsetzung sehr viel lebhafter ist. Im sonstigen entsprach das Resultat dem schon auseinandergesetzten; ich beschränke mich daher darauf, die Darstellung des Jodessigäthers, wie ich sie nach mehreren Versuchen als die zweckmässigste erkannte, hier mitzutheilen.

Ein Theil chloressigsaures Aethyl vom Sdp. 143° bei gewöhnlichem Druck oder 61° bei 20 mm Druck wurde mit dem dreifachen Volumen Alkohol versetzt

und dazu ein Theil fein gepulvertes Jodkalium gegeben. Das Ganze wird in einem Kolben am Rückflusskühler vier Stunden lang gekocht. Den Alkohol destillirte ich mit dem Linnemann'schen Aufsatz ab, gab zur Lösung des abgeschiedenen Chlorkaliums Wasser zu und trennte im Scheidetrichter den durch Jodausscheidung dunkel gefärbten schweren Aether von der oberen wässrigen Schichte. Das Jod nimmt man durch Schütteln mit wässriger schwefliger Säure heraus. Das entfärbte Produkt wurde mit Aether aufgenommen, dieser mit Chlorcalcium getrocknet und dann abgedunstet. Der im Vacuum fraktionirte Jodessigsäureäthyläther siedet bei 18 mm Druck bei 85°. Bei der Destillation scheidet sich stets Jod aus. Einige Tropfen Quecksilber genügen aber, um den Aether vollkommen wasserhell zu bekommen.

Das Kupfersalz des Acetyllävulinsäureäthyläthers.



Das aus der alkoholischen Lösung des Acetyllävulinsäureäthyläthers mit ammoniakalischem Kupfersulfat abgeschiedene, mit H_2O ausgewaschene und getrocknete Salz wurde aus Benzol drei Mal umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 198°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in heissem Methyl-Aethylalkohol und Benzol, schwerer löslich in Aether.

Die Analyse ergab Folgendes:

I. 0,1270 g Substanz gaben 0,2330 g CO_2 und 0,0680 g H_2O.

II. 0,0837 g Substanz gaben 0,1536 g CO_2 und 0,0477 g H_2O.

III. 0,3667 g Substanz gaben 0,0677 g Cu_2S.

Berechnet für $(C_{18}H_{26}O_8)Cu$:			Gefunden:		
			I.	II.	III.
C_{18} =	216 =	49,88 %	49,68	50,04	—
H_{26} =	26 =	6,00	5,90	6,33	—
O_8 =	128 =	29,56	—	—	—
Cu =	63 =	14,56	—	—	14,73
M.G. =	433 =	100,00 %.			

II. Theil.

Benzoylaceton und Derivate.

Benzoylaceton.

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix} \diagdown\!\diagup CH_2$$

50 g Acetophenon (1 Mol.) gibt man zu einem in einer Kältemischung befindlichen Gemisch von 80 g — die theoretisch berechnete Menge beträgt 73,3 g — Essigäther und 28,3 g (1 Mol.) alkoholfreiem Natriumäthylat unter Umrühren. Die Masse wird zunächst dünnflüssig, erstarrt aber bald zu einem festen Kuchen von gelblicher Farbe. Zur Reinigung des so entstandenen Natriumsalzes verreibt man dasselbe in einer Reibschale mit Aether, kolirt darauf und presst gut ab. Den Presskuchen pulvert man und nimmt die dem Salz anhaftende Feuchtigkeit durch Trocknen im Vacuum über H_2SO_4 weg. Seine Farbe ist rein weiss. Den beim Koliren und Abpressen ablaufenden Aether muss man auffangen, weil er noch beträchtliche Mengen unveränderten Acetophenons in Lösung enthält. Es wurden beispielsweise 450 g Acetophenon nach obigen Angaben auf das Na-Salz hin verarbeitet und aus dem beim Koliren und Abpressen aufgefangenen Aether durch Fraktioniren 108 g Acetophenon wiedergewonnen. Das lufttrockene, fein gepulverte Salz löst man in Wasser auf, filtrirt es durch ein angefeuchtetes Filter und versetzt das Filtrat bis zur sauren Reaktion mit Essigsäure. Das als rein weisse Masse abgeschiedene Benzoylaceton wird ab-

gesaugt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Folgende Ausbeuten wurden erzielt:

I. Aus 450 g Acetophenon 234 g Benzoylaceton = 52 %
II. „ 50 „ 24 „ = 48 „
III. „ 108 „ 59 „ = 54 „

Kaliumbenzoylaceton.

$$C_6H_5 - CO \diagdown CHK + H_2O$$
$$CH_3 - CO \diagup$$

Versetzt man Benzoylaceton in ätherischer Lösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge von methylalkoholischem Kali, so fällt das K-Salz sofort als ein rein weisses Pulver zu Boden. Zur Reinigung wurde das abgesaugte und mit Aether ausgewaschene Salz mehrmals aus der methylalkoholischen Lösung durch Zusatz von absolutem Aether ausgefällt und schliesslich aus Methylalkohol umkrystallisirt, woraus es sich in langen, fast farblosen Nadeln abschied. Bei der Analyse erwies es sich, dass das Salz mit 1 Mol. H_2O krystallisirt. Der Krystallwassergehalt konnte durch Bestimmung des Gewichtsverlustes beim Erhitzen auf 110° nicht festgestellt werden, weil die Substanz sich bei dieser Temperatur unter Bräunung zersetzte.

Die Elementaranalyse und Kaliumbestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,2216 g Substanz ergaben 0,4428 g CO_2 und 0,1036 g H_2O.
II. 0,2927 g Substanz ergaben 0,1166 g K_2SO_4.
III. 0,2237 „ „ 0,0885 „

Berechnet für $(C_{10}H_{11}O_3)K$:		Gefunden: I.	II.	III.
C_{10} = 120 =	55,05 %	54,49 %	—	—
H_{11} = 11 =	5,05	5,19	—	—
O_3 = 48 =	22,02	—	—	—
K = 39 =	17,88	—	17,88 %	17,76 %.
M.G. = 218 =	100,00 %.			

Ohne Krystallwasser berechnet sich:

C = 60 %; H = 4,50 %; K = 19,50 %.

Die gefundenen Werthe zeigen also, dass Kaliumbenzoylaceton mit 1 Mol. H_2O krystallisirt.

Methylbenzoylaceton.

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CO \\ CH_3 - CO \end{matrix}\!\!>\!CH - CH_3$$

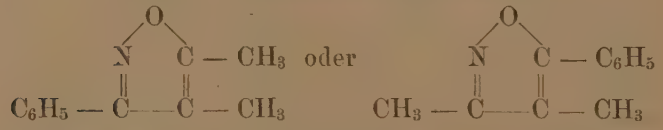
50 g Kaliumbenzoylaceton übergiesst man in einem Kolben mit so viel Methylalkohol, dass sich ein dicker Brei bildet und fügt etwas mehr als die berechnete Menge $CH_3.J$ (etwa 50 g) hinzu. Den Kolben bringt man auf dem Wasserbad mit einem Rückflusskühler und Quecksilberverschluss in Verbindung und erwärmt. Die sich plötzlich und ziemlich heftig einstellende Reaktion muss durch eine bereit gehaltene Kältemischung sofort gemässigt werden. Wenn die Heftigkeit nachgelassen hat, führt man die Reaktion durch Kochen bis zur Neutralisation zu Ende, event. gibt man noch Jodmethyl zu. Mit dem Linnemann'schen Aufsatz wird der überschüssige Methylalkohol nebst CH_3J abgedunstet, das abgeschiedene Jodkalium durch Zusatz von Wasser gelöst, darauf ausgeäthert und der Aether mit Chlorcalcium getrocknet. Am Deflegmator wird der überschüssige Aether abdestillirt, und der Rückstand im Vacuum fraktionirt. Die Hauptfraktion lag bei 15 mm Druck zwischen 151—157 °. Das Produkt war gelblich gefärbt. Da es nicht gelingen wollte, ein Salz des Methylbenzoylacetons darzustellen, aus welchem man es durch Zersetzen mit verdünnter Mineralsäure hätte regeneriren können, so wurde das Rohprodukt noch fünf Mal im Vacuum fraktionirt. Die letzte Destillation ergab ein wasserhelles Produkt, welches bei 10 mm Druck ganz konstant bei 147—148 ° überging. Das spezifische Gewicht beträgt 1,0835 bei 15 °. Die Elementaranalyse gab stimmende Zahlen.

Es lieferten 0,1338 g Substanz 0,3666 g CO_2 und 0,0842 g H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_2$:		Gefunden:
C_{11} = 132 =	75,00 %	74,72 %
H_{12} = 12 =	6,82	6,99
O_2 = 32 =	18,18	—
M.G. = 176 =	100,00 %.	

Der Versuch, in analoger Weise wie aus dem Methylacetylaceton Dimethylacetylaceton dargestellt wurde, aus Methylbenzoylaceton Dimethylbenzoylaceton zu erhalten, war erfolglos. Der Fraktionirung unterworfen, ging ein erheblicher Theil bei ca. 205—215° über; es scheint also eine Spaltung in Essigsäure und Phenyläthylketon (Sdp. 215°) und vielleicht Phenylpropylketon (Sdp. 209 bis 217°) erfolgt zu sein.

Isoxazol aus Methylbenzoylaceton.



α β Dimethyl γ Phenyl- oder α Phenyl β γ Dimethyl-Isoxazol.

25 g (1 Mol.) Methylbenzoylaceton löst man in einem Kolben in der dreifachen Menge Eisessig auf und gibt 9,85 g (1 Mol.) salzsaures Hydroxylamin in fein gepulvertem Zustande hinzu. Der Kolben wird auf dem Wasserbad am Rückflusskühler 3—4 Stunden lang erhitzt, darauf die Reaktionsflüssigkeit in Wasser eingetragen und ausgeäthert. Da eine Probe desselben mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt keine Rothfärbung mehr ergab, also kein Methylbenzoylaceton mehr zugegen war, so war die Umsetzung eine vollständige. Die ätherische Lösung wurde mit verdünntem Alkali gewaschen und dieses durch Schütteln mit H_2O entfernt. Der von Aether befreite Rückstand destillirte bei ge-

wöhnlichem Druck zwischen 180—185°. In kurzer Zeit erstarrte die Masse, welche durch scharfes Absaugen von anhaftendem Oel befreit wurde. Aus heissem Ligroin (mittel siedend) umkrystallisirt, schied sich das Isoxazol in schönen farblosen Krystallen von monoklinem Habitus ab, deren Schmelzpunkt bei 52° lag. Die Analyse ergab:

I. 0,2393 g Substanz lieferten 0,6712 g CO_2 und 0,1393 g H_2O.

II. 0,1530 Substanz lieferten 11,2 ccm N bei 17° und 740 mm Druck.

Berechnet für $C_{11}H_{11}NO$:			Gefunden:
C_{11} =	132 =	76,30 %	76,49 %
H_{11} =	11 =	6,36	6,46
N =	14 =	8,09	8,25 „
O =	16 =	9,25	—
M.G. =	173 =	100,00 %.	

III. Theil.

Ueber Zusammensetzung und Verhalten der Eisensalze der 1.3 Diketone, der Oxymethylenketone und der Ketonoxaläther.

Eisensalz des Acetylacetons.

$$\left(\begin{matrix}CH_3 - CO\\ CH_3 - CO\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_3 Fe$$

Zu der Lösung von drei Theilen Acetylaceton in verdünntem Alkohol gibt man die filtrirte Lösung von einem Theil wasserfreiem, sublimirtem Eisenchlorid und drei Theilen essigsaurem Kali. Nach einiger Zeit scheidet sich das Eisensalz krystallinisch in prachtvoll rothen Blättchen ab. Wenn die alkoholische Lösung von Acetylaceton gar zu verdünnt mit Wasser ist, so fällt das Salz sofort als Pulver aus. Man wäscht mit Wasser gründlich aus, krystallisirt aus verdünntem Alkohol um und trocknet im Vacuum über H_2SO_4. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 183,5—184,5°. Die Elementaranalyse und Eisenbestimmung zeigten an, dass das neutrale Salz vorlag.

I. Es gaben 0,1249 g Substanz 0,2340 g CO_2 und 0,0677 g H_2O.

II. Es gaben 0,1117 g Substanz 0,2082 g CO_2 und 0,0626 g H_2O.

III. Es gaben 0,2990 g Substanz 0,0673 g Fe_2O_3.

IV. „ „ 0,1507 „ 0,0340 „

Anmerkung. Die Eisenbestimmung wurde wie auch die, der später beschriebenen Salze, in der Weise ausgeführt, dass das Salz

Berechnet für $(C_{15}H_{21}O_6)Fe$:

C_{15}	= 180	= 51,01 %
H_{21}	= 21	= 5,95
O_6	= 96	= 27,21
Fe	= 55,88	= 15,83
M.G.	= 352,88	= 100,00 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C_{15}	51,09 %	50,83 %	—	—
H_{21}	6,02	6,22	—	—
O_6	—	—	—	—
Fe	—	—	15,76 %	15,79 %.

Nähere Untersuchung über die Eigenschaften und das Verhalten des Eisensalzes des Acetylacetons.

Das Eisenacetylaceton ist in kaltem Wasser nur mässig löslich mit gelbrother Farbe, in heissem anscheinend etwas leichter, aber auch nicht sehr reichlich. In kaltem Alkohol ist es mässig, in heissem dagegen leicht löslich mit dunkelrother, etwas gelbstichiger Färbung. Nach einiger Zeit scheidet es sich aus der heissen Lösung wieder in Krystallen ab. Auf Zusatz von etwas HCl zur alkoholischen Lösung wird dieselbe viel dunkler und rein blutroth. Erst auf Zusatz von

in einem Porzellantiegelchen mit verdünnter Salpetersäure übergossen und dann sehr vorsichtig auf dem Wasserbad eingedampft wurde. Hierauf wurde das erkaltete Tiegelchen wiederum mit verdünnter HNO_3 übergossen, etwas rauchende HNO_3 hinzugefügt und abgeraucht. Diese Operation muss zur Zerstörung der organischen Substanz noch zwei Mal wiederholt werden und zwar mit rauchender HNO_3. Hierauf wird der mit einem Deckel bedeckte Tiegel nach und nach mit dem Bunsenbrenner stärker erhitzt bis zur Rothgluth und schliesslich über dem Gebläse geglüht. Man lässt erkalten, befeuchtet den Glührückstand mit einigen Tropfen rauchender HNO_3, raucht dieselbe ab und glüht wieder über dem Gebläse. Beim Erkalten wird der Glührückstand roth und man kann sicher sein, dass alles Eisen in Fe_2O_3 übergeführt worden ist.

sehr viel HCl verschwindet die dunkelrothe Färbung und macht der hellgelben des Eisenchlorids Platz. Um zu konstatiren, wann auf Zusatz von Normal-HCl zu Eisenacetylaceton eine Entfärbung eintritt, wurden zu 3,53 g Eisenacetylaceton nach und nach 500 ccm gegeben, jedoch konnte man ungefähr noch die dreifache Menge zufügen, ehe vollständige Entfärbung eintrat.

In Aether ist das Salz nur von mittlerer Löslichkeit, in Chloroform und Aceton löst es sich sehr leicht. Aus letzterer Lösung wird es durch H_2O wieder schön krystallinisch ausgefällt. In verdünnter HCl ist es leicht löslich mit tiefdunkel kirschrother Färbung, in verdünnter Eisenchloridlösung ebenfalls, namentlich beim Erwärmen. Die alkoholische Lösung wird durch KHO sofort zersetzt, indem sie ihre Farbe verliert und sich ein Niederschlag von $Fe(OH)_3$ abscheidet.

Es wurden verschiedene Versuche angestellt aus dem Eisenacetylaceton durch Einwirkung von Normal-HCl resp. Eisenchlorid das Mono- und Dichlorid derselben zu erhalten. Entsprechend der Gleichung

$$FeA_3 + HCl = FeA_2Cl + A$$ [1])

gab man zu 3,53 g FeA_3 (= 1 Mol.) 10 ccm Normal-HCl (= 1 Mol.). Es wird hierdurch jedoch keine vollständige Lösung bewirkt, auch nicht in der Wärme. Gemäss

$$FeA_3 + 2HCl = FeACl_2 + 2A$$

wurden zu 3,53 g FeA_3 (= 1 Mol.) 20 ccm Normal-HCl (= 2 Mol.) gegeben. In der Kälte trat keine vollständige Lösung ein, wohl aber in der Wärme. Die Farbe der Lösungen ist dunkelroth, etwas gelbstichig und beim Erwärmen tritt der Geruch von freiem Acetylaceton deutlich auf. Beim Eindampfen hinterbleibt eine schmierige Masse, aus welcher die Chloride nicht isolirt werden können.

1) Abkürzung für Eisenacetylaceton.

Die Versuche, sie durch Umsetzung von Eisenacetylaceton mit $FeCl_3$ zu erhalten liefern folgende Ergebnisse:

I. 3,53 g (= 2 Mol.) FeA_3 mit 0,812 g $FeCl_3$ (= 1 Mol.) und 20 ccm Wasser versetzt, werden in der Kälte zum Theil, in der Wärme auch nicht vollständig gelöst. Die Absicht des Versuches war, eine Umsetzung in folgender Weise herbeizuführen:

$$2FeA_3 + FeCl_3 = 3FeA_2Cl.$$

II. 3,53 g FeA_3 (= 1 Mol.) lösen sich auf Zugabe von 3,25 g $FeCl_3$ (= 2 Mol.) und 20 ccm H_2O grösstentheils schon in der Kälte, völlig in der Wärme auf. Auf Zusatz von weiteren 20 ccm H_2O bleibt die Lösung ganz klar. Die dem Vorgang entsprechende Gleichung ist wohl

$$FeA_3 + 2FeCl_3 = FeACl_2.$$

III. 3,53 g FeA_3 (= 2 Mol.) und 0,812 g $FeCl_3$ (= 1 Mol.) werden von 30 ccm Alkohol ziemlich leicht in der Kälte, vollkommen in der Wärme gelöst. Die Farbe der Lösungen I, II, III ist tief dunkelroth mit einem Stich in's Violette. Auch hier gelang es nicht, die Chloride zu isoliren.

Ueber die Einwirkung von Cyankaliumlösung auf dieses Eisensalz werde ich weiter unten im Anschluss an das Eisensalz des Oxymethylencamphers berichten.

Eisensalz des Oxymethylencamphers.

$$[(C_{10}H_{14}O) = CH.O]_3Fe.$$

Zur Darstellung des Salzes verfährt man analog wie bei der Bereitung des Eisenacetylacetons. Drei Theile Oxymethylencampher löst man in verdünntem Methylalkohol auf und gibt dazu die wässrige Lösung von 1 Theil wasserfreiem, sublimirtem $FeCl_3$ und 3 Theilen essigsaurem Kali. Das Eisensalz scheidet sich bald krystallinisch in tief dunkel violetten — im reflektirten Licht fast schwarzen — Schuppen ab. Man reinigt es

durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Methylalkohol. Das im Vacuum über H_2SO_4 getrocknete Salz ergab bei der Analyse einen C-Gehalt, welcher etwas höher war, als der für das neutrale berechnete. Vielleicht liegt die Ursache darin, dass ihm hartnäckig Spuren von unverändertem Oxymethylencampher anhaften und daher ein Mehr an C gefunden wird. Die Eisenbestimmung wurde einmal wie früher durch Behandeln der Substanz mit HNO_3 im Tiegel vorgenommen, ein anderes Mal wurde der Eisengehalt aus dem Rückstand bestimmt, welcher nach der Verbrennung im Schiffchen hinterblieb.

I. Es ergaben 0,2035 g Substanz 0,5027 g CO_2 und 0,1385 g H_2O.

II. Es ergaben 0,1765 g Substanz 0,4349 g CO_2 und 0,1226 g H_2O und 0,0232 g Fe_2O_3.

III. Es ergaben 0,1782 g Substanz 0,0240 g Fe_2O_3.

Berechnet für $(C_{33}H_{45}O_6)Fe$:			Gefunden: I.	II.	III.
C_{33} = 396	=	66,79 %	67,42 %	67,20 %	—
H_{45} = 45	=	7,59	7,56	7,71	—
O_6 = 96	=	16,19	—	—	—
Fe = 55,88	=	9,43	—	9,20	9,42 %.
MG. = 592,88	=	100,00 %.			

Nähere Untersuchung des Eisensalzes.

Das Eisensalz ist in Methyl- und Aethylalkohol mit tief dunkel violettrother Färbung ziemlich leicht löslich. Durch conc. HCl werden diese Lösungen schon in der Kälte entfärbt, d. h. hellgelb gefärbt. Kalilauge wirkt ebenfalls schon in der Kälte unter Entfärbung zersetzend, unter Bildung eines Niederschlages von $Fe(OH)_3$. Im Uebrigen löst sich das Salz auch leicht in Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen scheint sich das Eisensalz zum kleinen Theil zu verflüchtigen, denn es tritt ein violettrother Dampf auf, während es zum grossen Theil

eine starke Zersetzung erleidet. Wird das Salz in eine Retorte gebracht und im Vacuum in einem Oelbad erhitzt, so bildet sich ein wolliges Sublimat einer röthlichbraunen Substanz. Wird das an sich in Wasser vollkommen unlösliche Salz allmählich mit HCl oder mit $FeCl_3$ versetzt, so erhält man Lösungen, die je nach der Menge des zugesetzten Reagens entweder violettblau oder rein indigoblau oder bei sehr starkem Ueberschuss auch dunkelgrün sind. Die blauen und grünen Lösungen können mit Wasser ohne jegliche Trübung beliebig verdünnt werden. Es lag die Annahme nahe, dass dabei wasserlösliche Mono- resp. Dichloride gebildet werden nach den folgenden Gleichungen:

$$\text{I.} \quad \begin{matrix} R \\ 2\,FeR \\ R \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ FeCl \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ 3\,FeR \\ Cl \end{matrix}$$

$$\text{II.} \quad \begin{matrix} R \\ FeR \\ R \end{matrix} + \begin{matrix} Cl \\ 2\,FeCl \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} R \\ 3\,FeCl \\ Cl \end{matrix}$$

Zur Feststellung dieser Vermuthung wurden die folgenden quantitativen Versuche gemacht.

Gemäss der ersten Gleichung wurden 2,965 g FeO.M.C. (= 2 Mol.) [1]), in 25 ccm Methylalkohol gelöst, mit 0,405 g $FeCl_3$ (= 1 Mol.) in 10 ccm H_2O gelöst, versetzt, worauf eine dunkelblau violette Färbung eintrat. Die Lösung war keine vollständige.

Entsprechend der 2. Gleichung löste man 2,965 g FeO.M.C. (= 1 Mol.) in 25 ccm $CH_3.OH$ und setzte hierzu die Auflösung von 1,625 g $FeCl_3$ (= 2 Mol.) in 10 ccm H_2O. Die Lösung war indigofarben mit einem Stich in's Violette, jedoch keine vollständige.

Beide Proben wurden auf dem Wasserbad in einer Schale eingedampft. Es hinterblieb ein fester Rückstand, welcher von etwas Mutterlauge durchdrungen war. Nach Absaugen des letzteren hatte das auf Teller

1) FeO.M.C. = Eisenoxymethylencampher.

gebrachte Salz das schwarzviolette Aussehen des O.M.C.-Eisens. Es löste sich nicht in Wasser auf, wohl aber in $CH_3.OH$ mit Permanganat ähnlicher Farbe. Beim Eindampfen scheinen also die Chloride wieder rückwärts in FeO.M.C., welches den festen Rückstand bildet, und in $FeCl_3$, in der Mutterlauge enthalten, gespalten zu werden.

Um den allmählichen Farbenwechsel zu constatiren, welcher beim Zufügen von Eisenchloridlösung zu FeO.M.C. entsteht, wurden 40,5 g $FeCl_3$ in 400 ccm H_2O gelöst, so dass in je 4 ccm Lösung 0,405 g $FeCl_3$ enthalten waren. Aus einer Bürette liess man nun zu einer Auflösung von 2,965 g FeO.M.C. in 25 ccm $CH_3.OH$ die $FeCl_3$ Lösung zufliessen.

Nach Zugabe von 4 ccm, wodurch sich das Monochlorid gebildet haben musste, war die Farbe der Lösung tiefblau violett. Mit H_2O wurde sie unklar.

Nach Zugabe von 12 ccm wurde die Lösung, welche nun das Dichlorid enthalten musste, indigoblau, mit einem Stich in's Violette. Wasser rief nur eine geringe Ausscheidung hervor.

Nach Zugabe von 32 ccm war die Lösung indigofarben, nur noch ganz schwach violett stichig und mit H_2O vollkommen mischbar.

Nach Zugabe von 48 ccm wurde die Lösung ganz blau. Von nun an gab man jedesmal 32 ccm zu. Die Farbe blieb blau, bis 288 ccm Lösung zugeflossen waren. Die Lösung, welche hier etwas grünstichig wurde, nahm beim Erwärmen völlig dunkelgrüne Färbung an, beim Erkalten aber kehrte die blaugrüne Farbe wieder zurück. Erst auf Zusatz von einem sehr grossen Ueberschuss von $FeCl_3$ wurde die Lösung auch in der Kälte grün. Es scheint hiernach ein bedeutender Ueberschuss dazu zu gehören, um das vermuthete blaue Salz FeR_2Cl und das grüne $FeRCl_2$ zu bilden.

Einwirkung von Cyankalium auf das Eisensalz.

Als FeO.M.C. mit etwas Methylalkohol übergossen und mit KCN-Lösung versetzt, gekocht wurde, trat nach kurzer Zeit vollständige Entfärbung ein unter gleichzeitigem Auftreten eines starken Blausäuregeruches. Aus der hellgelben Lösung schieden sich beim Erkalten hübsche Kryställchen ab, die nach ihrem Aeusseren und Verhalten gelbes Blutlaugensalz zu sein schienen. Die Bildung desselben könnte hier erfolgt sein nach der Gleichung:

$$2\,\overset{\text{III.}}{\text{Fe}}(C_{11}H_{15}O_2)_3 + 15\,KCN + H_2O =$$

$$6\,(C_{11}H_{15}O_2)K + 2\,\overset{\text{II.}}{\text{Fe}}(CN)_6K_4 + 2\,CNH + CNOK.$$

Bei einem quantitativ ausgeführten Versuch liess man daher, der obigen Gleichung entsprechend, 5,93 g FeO.M.C. (= 2 Mol.) mit 4,87 g KCN in 30 ccm H_2O gelöst, auf Zusatz von etwas Methylalkohol in einem Kolben ca. $^1/_4$ Stunde am Rückflusskühler kochen, bis eine ziemlich vollständige Entfärbung eingetreten war. Auch hier trat ein starker Geruch nach Blausäure auf. Aus der durch Eindampfen auf dem Wasserbad concentrirten, etwas bräunlich gefärbten Lösung schied sich das Ferrocyankalium reichlich in den charakteristischen hellgelben Täfelchen ab. Eine Stickstoffbestimmung des lufttrockenen Salzes ergab folgende Zahlen:

0,2861 g Substanz gaben bei 20° und 744 mm Druck 51,1 ccm N.

Berechnet für $Fe(CN)_6K_4 + 3\,H_2O$: Gefunden:

N = 19,90 % 19,96 %.

Die Bildung des Ferrocyankaliums war mir auffällig. Man hätte nach der Gleichung

$$\overset{\text{III.}}{\text{Fe}}(C_{11}H_{15}O_2)_3 + 6\,KCN = \overset{\text{III.}}{\text{Fe}}(CN)_6K_3 + 3\,(C_{11}H_{15}O_2)K$$

eher eine Umsetzung zu O.M.C.K und Ferricyankalium erwarten sollen. Denkbar war, dass in der That zunächst Ferricyankalium entstanden und dies dann durch KCN zu Ferrocyankalium reducirt worden war. Da

mir über ein diesbezügliches Verhalten des Cyankaliums gegen Ferricyankalium nichts bekannt war [ausser der Angabe von Wislicenus[1]), dass Eisenoxydhydrat beim Kochen mit KCN nicht rothes, sondern gelbes Blutlaugensalz liefert], so habe ich 10,96 g Ferricyankalium — in 20 ccm H_2O gelöst — mit 3,25 g KCN — in 10 mcc H_2O gelöst — in einem Kolben einige Zeit gekocht. Diese Verhältnisse waren so gewählt, dass nach der Gleichung

$$2\,\overset{\text{III.}}{\text{Fe}}(CN)_6K_3 + 3\,KCN + H_2O =$$
$$2\,\overset{\text{II.}}{\text{Fe}}(CN)_6K_4 + CNOK + 2\,CNOK + 2\,CNH$$

eine Reduktion des Ferricyankaliums zu Ferrocyankalium unter Bildung von Kaliumcyanat und CNH hätte eintreten müssen. Beim Erwärmen trat starker Blausäuregeruch auf. Als nach einiger Zeit auf dem Wasserbad eingedampft wurde, krystallisirte nur gelbes Blutlaugensalz aus, dessen Menge nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft 13,2 g betrug, während theoretisch 14 g hätten erhalten werden müssen. Zum Nachweis der Reinheit wurde auch hier die Analyse ausgeführt.

I. 0,3221 g lufttrockenen Salzes gaben bei 15° und 745 mm Druck 56 ccm N.

II. 0,9577 g Substanz verloren beim Trocknen im H-Strom bei 100° 0,1254 g H_2O.

Berechnet für $Fe(CN)_6K_4 + 3\,H_2O$:	Gefunden:
$N = 19{,}90\,\%$	19,94 %
$H_2O = 12{,}80\,\%$	13,09 %.

Die durch obige Gleichung geforderte gleichzeitige Entstehung von CNOK wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass die von dem auskrystallisirten Blutlaugensalz abfiltrirte Mutterlauge beim Ansäuren reichlich CO_2 und beim Kochen mit Alkalien starken NH_3 Geruch gab.

1) Annalen 147, 325; vergl. auch Skraup, ebenda 189, 376.

Anmerkung. Erst nach der Niederschrift des Obigen habe ich nach langem Suchen und an ziemlich versteckter Stelle (Chem.

Wie zu erwarten war, zeigte das Ferrisalz des Acetylacetons daselbe Verhalten gegen KCN-Lösung. Entsprechend der Gleichung

$$\overset{A}{2\,FeA} + 15\,KCN + H_2O =$$
$$\overset{A}{2\,K_4Fe(CN)_6} + 6\,KA + 2\,HCN + CNOK$$

genügten 4,87 g KCN (= 15 Mol.) in 30 ccm H_2O gelöst, um 3,53 g FeA_3 (= 2 Mol.) nach 10 Minuten langem Kochen am Rückflusskühler zu lösen und zu entfärben. Beim Eindampfen krystallisirt das Ferrocyankalium reichlich aus.

Eisensalz des Benzoylacetons.

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5 - CO\\ CH_3 - CO\end{matrix}\!\!>\!CH\right)_3Fe.$$

Zur alkoholischen Lösung von drei Theilen Benzoylaceton fügt man die wässrige, filtrirte Lösung von einem Theil wasserfreiem, sublimirtem $FeCl_3$ und drei Theilen essigsaurem Kali. Sofort scheidet sich das Eisensalz als schweres dunkelrothes krystallinisches Pulver ab. Es ist im Gegensatz zu den vorigen Eisensalzen schwer löslich in Methyl-, Aethyl- und höheren Alkoholen, unlöslich in Aether. In siedendem Benzol und Toluol löst es sich einigermassen, sehr leicht in Chloroform. Zur Reinigung wurde das Salz in wenig Chloroform gelöst

---

News 48,73, citirt auch in den B. 1883, 2503) eine auf diesen Gegenstand bezügliche Notiz von C. L. Bloxam gefunden, wonach dieser auch die Reducirbarkeit von rothem Blutlaugensalz zu gelbem durch KCN beobachtet hat. Er gibt hierfür die Gleichung

$$\overset{III.}{2\,Fe(CN)_6K} + 2\,KCN + 2\,H_2O =$$
$$\overset{II.}{2\,Fe(CN)_6K_4} + HCN + NH_3 + CO_2,$$

welche sich von der obigen dadurch unterscheidet, dass statt CNOH direkt dessen Zerfallsprodukte CO_2 und NH_3 angenommen werden. Ausserdem trägt sie nicht der quantitativen Umsetzung Rechnung, da 3 Mol. KCN hierzu erforderlich sind. Ich möchte daher der obigen den Vorzug geben.

und aus der filtrirten Lösung mit absolutem Aether ausgefällt. An den Gefässwänden setzt es sich krystallinisch in prachtvoll dunkelrothen Schuppen ab, welche unter dem Mikroskop hexagonalen Habitus erkennen lassen. Das mit Aether und Alkohol ausgewaschene und im Vacuum über H_2SO_4 getrocknete Salz lieferte bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1075 g Substanz gaben 0,2634 g CO_2 u. 0,0508 g H_2O.
0,2831 „ „ 0,0417 Fe_2O_3.

Berechnet für $(C_{30}H_{27}O_6)Fe$:			Gefunden:
C_{30} = 360	=	66,81 %	66,82 %
H_{27} = 27	=	5,01	5,25
O_6 = 96	=	17,82	—
Fe = 55,88	=	10,36	10,31
M.G. = 538,88	=	100,00 %.	

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 210—211°.

Bei den Versuchen, die Ferrosalze der 1.3 Diketone zu erhalten, erwies es sich, dass dieselben nicht beständige Verbindungen sind, da sie sich sehr leicht oxydiren. Die Oxydation erfolgt so schnell, dass es nicht gut möglich ist, analysenreine Salze zu bekommen. Der Acetonoxaläther zeigt dagegen das Bestreben Ferrosalze zu bilden, denn bei einem Versuche, bei welchem das Ferrisalz entstehen musste, wurde das Ferrosalz gebildet.

Das Ferrosalz des Acetonoxaläthers.

$$\begin{array}{l} CH_3 - CO - CH - C(OH)_2 - COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \diagdown Fe \qquad\qquad\qquad\qquad + H_2O \\ CH_3 - CO - CH - C(OH)_2 - COOC_2H_5 \end{array}$$

Zur Darstellung wurden 20 g Acetonoxaläther (= 2 Mol.) in 100 ccm Alkohol gelöst. Die Lösung verdünnt man mit 1200 ccm H_2O und gibt dann unter Umrühren 17,6 g (= 1 Mol.) festes Eisenvitriol hinzu. Dieses löst sich mit tiefdunkelviolettrother Farbe auf. Die Lösung wird mit 12,4 g Kaliumacetat (= 2 Mol.) versetzt, die man in 50 ccm H_2O gelöst hat, und nimmt

dann eine Permanganat ähnliche Farbe an, unter gleichzeitiger Ausscheidung eines reichlichen krystallinischen Niederschlages, so dass man völlige Fällung annehmen kann. Unter dem Mikroskop erweist sich der Niederschlag aus kurzen zugespitzten Prismen bestehend, die federartig vereinigt sind. Das Salz wird abgesaugt und mit sehr viel H_2O ausgewaschen. Wegen der Oxydirbarkeit muss man Sorge tragen, dass es stets mit H_2O bedeckt ist. Nach dem Absaugen bringt man es direkt in einen Vacuum-Exsiccator und trocknet über H_2SO_4. An der Luft gibt sich die Oxydirbarkeit dadurch kund, dass die schwarzblaue Farbe des Salzes oberflächlich in eine bräunliche übergeht.

Bei einem anderen Versuche liess man statt auf zwei Theile Acetonoxaläther auf einen Theil einen Theil festes Eisenvitriol einwirken, die Analyse zeigte aber, dass dasselbe Salz resultirte.

I. Es gaben 0,1621 g Substanz 0,2335 g CO_2 und 0,0824 g H_2O und 0,0298 g Fe_2O_3.

II. Es gaben 0,1637 g Substanz 0,2376 g CO_2 und 0,0859 g H_2O.

III. Es gaben 0,2200 g Substanz 0,0405 g Fe_2O_3.

IV. „ „ 0,2834 „ 0,0530 „

Berechnet für $(C_{14}H_{24}O_{11})Fe$:

C_{14}	= 168	= 39,63 %
H_{24}	= 24	= 5,66
O_{11}	= 176	= 41,52
Fe	= 55,88	= 13,19
M.G.	= 423,88	= 100,00 %.

Gefunden:

	I.	II.	III.	IV.
C_{14}	39,26 %	39,58 %	—	—
H_{24}	5,64	5,83	—	—
O_{11}	—	—	—	—
Fe	12,87 %	—	12,88 %	13,09 %.